

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/082991 A1

(51) 国際特許分類: C09C 1/62, 3/06, C23C 10/26, 8/28

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04261

(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 3 日 (03.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-101656 2002 年 4 月 3 日 (03.04.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋アルミニウム株式会社 (TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒541-0056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋詰 良樹 (HASHIZUME, Yoshiki) [JP/JP]; 〒541-0056 大阪府大

阪市 中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 森光 太郎 (MORIMITSU, Taro) [JP/JP]; 〒541-0056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 深見 久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒530-0054 大阪府大阪市北区南森町 2 丁目 1 番 29 号 三井住友銀行南森町ビル 深見特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COLORING METAL PIGMENT AND RESIN COMPOSITION CONTAINING THE COLORING METAL PIGMENT

(54) 発明の名称: 着色金属顔料および着色金属顔料を含む樹脂組成物

(57) Abstract: As a coloring metal pigment that can realize a variety of colors, is excellent in appearance after finishing and weather resistance and can be produced by a safe and simple process, there is provided a coloring metal pigment comprising metal particles having surfaces thereof covered with a single-layer or plural-layer coating characterized in that at least one layer of the single-layer or plural-layer coating consists of a cobalt coating constituted of an anhydrous oxide film in which cobalt is contained as an element. This cobalt coating preferably contains a compound of at least one composition selected from the group consisting of  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $n\text{CoO} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $n\text{CoO} \cdot m\text{SiO}_2$  (wherein each of  $n$  and  $m$  is any arbitrary positive real number).

(57) 要約:

多様な色彩を実現可能であり、仕上り外観および耐候性に優れ、安全かつ簡便な製造方法により製造可能な着色金属顔料を提供するために、金属粒子と、該金属粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜とを備えた着色金属顔料であって、該単層または複層の被膜の少なくとも一層は、コバルトを元素として含む無水酸化膜からなるコバルト被膜であることを特徴とする着色金属顔料を提供する。なお、このコバルト被膜は、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $n\text{CoO} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $n\text{CoO} \cdot m\text{SiO}_2$  ( $n$ 、 $m$ は任意の正の実数) からなる群より選ばれる一種以上で表わされる組成の化合物を含有することが好ましい。

## 明細書

## 着色金属顔料および着色金属顔料を含む樹脂組成物

## 5 技術分野

本発明は、着色金属顔料に関する。さらに詳しくは、本発明は、単層または複層の被膜を備えた着色金属顔料に関する。また、本発明は、上記の着色金属顔料を含有する樹脂組成物に関する。

## 10 背景技術

メタリック塗料を用いて形成される塗膜は、塗膜に含まれている鱗片状のメタリック顔料で外部からの入射光を反射し、キラキラと輝く意匠を示す。また、光の反射は、塗膜の各色調と相俟って、意匠性に優れた独特の外観を呈する。

このような特徴を活かし、自動車用塗装仕上げ、プラスチックの塗装仕上げ、  
15 印刷インキおよび樹脂組成物成形体などのメタリック性意匠には、主としてアルミニウムフレークを基体粒子とするメタリック顔料が使用されている。

また、近年、消費者の嗜好の多様化に伴って、赤色、緑色、紫色などに着色した多様な色彩をもつ高光輝性メタリック顔料が望まれている。しかし、アルミニウムフレークは本来は無彩色であり、銀白色光沢を呈する顔料であるため、その  
20 ままでは、上記の消費者の要望を満足させることができない。

そこで、これらの問題点を解決し、消費者の多様な色彩への要望を満足させるため、数多くの試みがなされてきた。たとえば、特開昭58-141248号公報、特表平5-508424号公報、特開平1-315470号公報、特開平9-40885号公報、特開平9-59532号公報、特開平9-124973号  
25 公報などには、金属粒子に着色顔料を付着させた着色金属顔料に関する技術が開示されている。

ここで、これらの着色金属顔料を製造する方法としては、着色顔料を金属粒子の表面に付着させ、ポリマー組成物からなる被膜で被覆する方法が一般的に用いられる。また、これらの着色金属顔料に用いられる着色顔料としては、ジケトピ

ロロピロール系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、縮合アゾ系、スレン系、ペリノン系、ペリレン系、フタロン系、フタロシアニン系などの有機顔料、あるいは酸化鉄、カーボンブラックなどの無機顔料などが一般的に使用されている。

5       しかしながら、これらの着色金属顔料においては金属粒子表面での光の反射により表面に付着させた着色顔料が光劣化しやすいという問題がある。これを解決するためには、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、酸化鉄などの比較的耐光性の優れた顔料を選ばざるを得ず、得られる着色金属顔料の意匠性に限界があるのが現状である。

10       一方、特開昭63-161063号公報、特開平4-28771号公報、特開2001-316609公報などには、マイカなどの真珠光沢顔料の表面に酸化珪素、酸化チタニウム、金属などの皮膜を形成する事により、干渉色を付与した着色された真珠光沢顔料に関する技術が開示されている。しかし、これらの着色された真珠光沢顔料は、隠蔽力が小さいために塗料やインキに配合しても下地を  
15       十分に隠蔽できないという欠点がある。

これらの問題に対して、隠蔽力の高い金属粒子の表面を酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタニウムなどの干渉膜で被覆することにより着色して得られた着色金属顔料に関する技術が幾つか開示されている。

たとえば、特開平1-110568号公報、特開平2-669号公報には、金属  
20       粒子の表面に酸化チタニウムをゾルーゲル法により析出させる方法が開示されている。しかし、この方法では、彩度の高い着色金属顔料は得られず、また、酸化チタニウム層が活性の高いアナターゼ相にならざるを得ないため、塗料などに配合された場合に樹脂の劣化を促進し耐候性を低下させる問題がある。

また、特開昭56-120771号公報、特開平1-311176号公報、特  
25       開平6-32994号公報には、気相法により金属粒子表面に酸化鉄、酸化チタニウム、金属酸化物などと炭素、金属、金属酸化物などとの複合相を得る方法が開示されている。しかし、気相法を用いる場合は金属粒子を流動化させ、金属酸化物の前駆体を供給し、加熱析出させる必要があるが、特殊な装置を必要とする上、金属粒子の粉塵爆発の危険性が大きく、さらに金属酸化物の前駆体は毒性の

強いものが多いため取扱いが困難である。

さらに、特開平 8-209024 号公報には、1. 8 以下の屈折率を有する無色の被覆層と 2. 0 以上の屈折率を有する選択的吸収層との 2 層構造を基本とする多層被覆金属顔料に関する技術が開示されている。しかし、この技術には気相法または溶液中で金属化合物を加水分解する方法により金属粒子表面に金属酸化物層を形成する方法が開示されているが、気相法には上記のような欠点があり、溶液中で金属化合物を加水分解して金属酸化物層を形成する方法では、加水分解反応が多量の水を含む塩基性もしくは酸性雰囲気で行われるため、処理工程中に金属粒子と水との反応が起こり、金属粒子の凝集や反応の暴走が生じるおそれがあるという問題がある。

そして、特開昭 51-150532 号公報、特開昭 63-15861 号公報には、アルミニウム粉末と金属塩とキレート化合物を混合し、金属酸化物層を沈着させる方法が開示されている。しかし、特開昭 51-150532 号公報に記載の方法は、水溶液中で行われるためにアルミニウム粉末が処理用液と激しく反応する危険性が大きく、多量の水素ガスの発生、反応の暴走による著しい発熱、アルミニウム粉末の凝集などの問題が生じるおそれがあるため実用的ではない。

特開昭 63-15861 号公報に記載の方法でも、アルミニウム粉末と処理用液との激しい反応による上記のような問題の発生を避ける事は困難であるうえに、反応が酸性から中性の領域で行われるため、金属化合物の析出が効率的に起こらず、未反応金属塩が多量に残るという問題も生じる。

また、これらの方法で得られる金属酸化物層は、水を含む水和膜であるために塗料に含有される樹脂などのバインダとの密着性が悪く、経時的に剥離や耐湿性低下などの問題を生じる傾向がある。さらに、上記の金属酸化物層は、水和膜であるために皮膜が不完全となる傾向があり、あまり良好な発色が得られない場合が多いという問題もある。

#### 発明の開示

上記のように、多様な色彩を実現可能であり、仕上り外観および耐候性に優れ、安全かつ簡便な製造方法により製造可能な着色金属顔料の開発が強く望まれている。

るが、そのような着色金属顔料に関する技術は未だ公知ではない。

上記の現状に基づき、本発明の目的は、多様な色彩を実現可能であり、仕上り外観および耐候性に優れ、安全かつ簡便な製造方法により製造可能な着色金属顔料を提供することである。

- 5       また、本発明の他の目的は、多様な色彩を実現可能であり、仕上り外観および耐候性に優れ、安全かつ簡便な製造方法により製造可能な樹脂組成物を提供することである。

10       本発明者らは、上記の目的を達成するには、基体粒子となる金属粒子の表面に異種金属元素を含有する単層または複層の被膜を安全かつ簡便な方法により設けることにより、光の干渉作用を利用すればよいとの着想を得、多くの種類の金属元素について鋭意検討を重ねた。

15       そして、試行錯誤の末、本発明者らは、特定の製造方法を用いれば、基体粒子となる金属粒子にコバルトを元素として含有する無水酸化膜を安全かつ簡便に設けることができ、その結果、優れた外観を有する着色金属顔料を得ることができることを見出した。

20       さらに、本発明者らは、特定の製造方法を用いれば、上記のコバルトを元素として含有する無水酸化膜の外側に、さらにチタニウムをはじめとする異種金属元素を含有する酸化膜または酸窒化膜を安全かつ簡便に設けることができ、より多様な色彩を有する着色金属顔料を得ることができることを見出した。

25       そして、本発明者らは、特定の製造方法を用いれば、チタニウムを含有する酸化膜または酸窒化膜の外側に、アルミニウム、珪素、セリウムなどを元素として含有する被膜を安全かつ簡便に設けることができ、チタニウムを元素として含有する酸化膜または酸窒化膜において生じる耐候性の問題を克服できることを見出し、本発明を完成した。

30       すなわち、本発明の着色金属顔料は、金属粒子と、該金属粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜とを備えた着色金属顔料であって、該単層または複層の被膜の少なくとも一層は、コバルトを元素として含む無水酸化膜からなるコバルト被膜であることを特徴とする着色金属顔料である。

35       ここで、このコバルト被膜は、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $n\text{CoO} \cdot m\text{A}$

$l_2O_3$ 、 $nCoO \cdot mSiO_2$  ( $n$ 、 $m$ は任意の正の実数) からなる群より選ばれる一種以上で表わされる組成の化合物を含有することが好ましい。

また、このコバルト被膜は、 $0.01 \sim 1 \mu m$ の範囲の膜厚を有することが望ましい。さらに、このコバルト元素は、金属粒子100質量部に対して、 $0.5 \sim 50$ 質量部の範囲でコバルト被膜中に含有されることが推奨される。

そして、本発明の着色金属顔料は、このコバルト被膜の内側に、珪素および／またはアルミニウムを元素として含む酸化膜からなる珪素－アルミニウム被膜を備えていることが好ましい。

ここで、この珪素－アルミニウム被膜は、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $SiO$ 、 $nSiO_2 \cdot mAl_2O_3$  ( $n$ 、 $m$ は任意の正の実数) からなる群より選ばれる一種以上で表わされる組成の化合物を含有することが望ましい。

また、この珪素－アルミニウム被膜は、 $0.01 \sim 1 \mu m$ の範囲の膜厚を有することが推奨される。さらに、この珪素および／またはアルミニウムは元素として、金属粒子100質量部に対して、 $0.01 \sim 50$ 質量部の範囲で珪素－アルミニウム被膜中に含有されることが好ましい。

そして、本発明の着色金属顔料は、この金属粒子の表面に、モリブデンおよび／またはリンを元素として含む酸化膜からなるモリブデン－リン被膜を備えていることが望ましい。

ここで、このモリブデン－リン被膜は、 $MoO_3$ 、 $Mo_2O_3$ 、 $MoO$ 、 $nAl_2O_3 \cdot mMoO_3$ 、 $nAl_2O_3 \cdot mMo_2O_3$ 、 $nAl_2O_3 \cdot mMoO$ 、 $P_2O_5$ 、 $nAl_2O_3 \cdot mP_2O_5$  ( $n$ 、 $m$ は任意の正の実数) からなる群より選ばれる一種以上で表わされる組成の化合物を含有することが推奨される。

また、このモリブデンおよび／またはリンは元素として、金属粒子100質量部に対して、 $0.01 \sim 5.0$ 質量部の範囲でモリブデン－リン被膜中に含有されることが望ましい。

そして、本発明の着色金属顔料は、このコバルト被膜の外側に、チタニウム、ジルコニウム、亜鉛、鉄、クロム、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む酸化膜または酸窒化膜からなる第二被膜を備えていることが推奨される。

ここで、この第二被膜は、チタニウムを元素として含む酸化層または酸化窒化膜からなることが好ましい。また、この第二被膜は、ルチル、アナターゼ、 $TiO$ 、 $Ti_2O_3$ 、 $Ti_3O_5$  からなる群より選ばれる一種以上で表わされる組成の化合物を含有することが望ましい。

- 5      さらに、この第二被膜は、 $0.01 \sim 1 \mu m$  の範囲の膜厚を有することが推奨される。加えて、このチタニウム、ジルコニウム、亜鉛、鉄、クロム、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素は、金属粒子100質量部に対して、 $0.5 \sim 200$  質量部の範囲で第二被膜中に含有されることが好ましい。

- 10      そして、本発明の着色金属顔料は、この第二被膜の外側に、アルミニウム、珪素、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む酸化膜からなる耐候被膜を備えていることが望ましい。

ここで、この耐候被膜は、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $SiO$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$  からなる群より選ばれる一種以上で表わされる組成の化合物を含有することが推奨される。

- 15      また、この耐候被膜は、 $0.01 \sim 0.1 \mu m$  の範囲の膜厚を有することが好ましい。さらに、このアルミニウム、珪素、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素は、金属粒子100質量部に対して、 $0.01 \sim 5$  質量部の範囲で耐候被膜中に含有されることが望ましい。

- 20      そして、本発明の着色金属顔料に用いられる金属粒子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金を材質とするフレーク状の金属粒子であることが推奨される。

さらに、本発明は、上記の着色金属顔料と、樹脂とを含有する樹脂組成物を含む。

発明を実施するための最良の形態

- 25      以下、実施の形態を示して本発明をより詳細に説明する。

#### <着色金属顔料>

本発明の着色金属顔料は、金属粒子と、該金属粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜とを備えた着色金属顔料であって、該単層または複層の被膜の少なくとも一層は、コバルトを元素として含む無水酸化膜からなるコバルト被膜であ

ることを特徴とする着色金属顔料である。

<金属粒子>

本発明の着色金属顔料は、金属粒子を基体粒子とする。

5 本発明の着色金属顔料の基体粒子となる金属粒子の材質は、特に限定されず、アルミニウム、銅、亜鉛、チタニウム、鉄、ニッケル、クロムおよびそれらの合金などを材質として好適に用いることができる。また、これらの材質の中でも、アルミニウムまたはアルミニウム合金は金属光沢と隠蔽力に優れ、安価なうえに比重が小さいため取扱いやすく、特に好適である。

10 そして、本発明に用いる金属粒子の形状は、特に限定されず、たとえば、粒状、板状、塊状、フレーク状（鱗片状）、などの種々の形状がありうるが、塗膜に優れた輝度感を与えるためには、フレーク状であることが好ましい。

15 本発明に用いる金属粒子がフレーク状である場合には、この金属粒子の平均厚みは、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、特に $0.02\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、この金属粒子の平均厚みは、 $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $2\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。平均厚みが $0.01\mu\text{m}$ 未満の金属粒子は工業的に安定的に供給されておらず、入手が困難な傾向があり、また、平均厚みが $5\mu\text{m}$ を超える金属粒子も工業的に安定的に供給されておらず、同様に入手が困難な傾向があるからである。

20 また、本発明に用いる金属粒子がフレーク状である場合には、この金属粒子の平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、特に $5\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。さらに、この金属粒子の平均粒径は $300\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $100\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。平均粒径が $2\mu\text{m}$ 未満の金属粒子は工業的に安定的に供給されておらず、入手が困難な傾向があり、また、平均粒径が $300\mu\text{m}$ を超える金属粒子も工業的に安定的に供給されておらず、  
25 同様に入手が困難な傾向があるからである。

さらに、本発明に用いる金属粒子がフレーク状である場合には、この金属粒子の平均粒径を平均厚みで割った値である形状係数は、5以上であることが好ましく、特に50以上であることがより好ましい。また、この形状係数は、1000以下であることが好ましく、特に500以下であることがより好ましい。この形



状態係数が5未満の場合には、メタリック効果や隠蔽性が低下する傾向があり、1000を超えると、樹脂組成物中への分散工程において変形や破断が増加する傾向があるからである。

さらに、本発明に用いる金属粒子がフレーク状である場合には、該金属粒子の形状は、表面が平滑で丸みを帯びた端面を有するコイン形状であれば、干渉色が明瞭となるため、さらに好ましい。

そして、本発明に用いる金属粒子がフレーク状である場合には、フレーク状の金属粒子の製造方法としては、アトマイズ法により得られる粉末あるいは金属薄片を湿式ボールミル法（別名ホール法）や乾式ボールミル法を用いて粉砕する方法が好ましい。または、樹脂組成物からなるフィルムなどに金属薄膜を蒸着した後剥離し、上記の粉砕方法により粉砕する方法でもよい。

ここで、本発明に用いる金属粒子または後述する着色金属顔料などの平均粒径は、レーザー回折法、マイクロメッシュシーブ法、コールターカウンター法などの公知の粒度分布測定法により測定された粒度分布より体積平均を算出して求められる。また、平均厚みについては、金属粒子または着色金属顔料などの隠蔽力と密度より算出される。

また、本発明に用いる金属粒子の表面には、磨砕時に添加する磨砕助剤が吸着していないことが好ましい。

#### <コバルト被膜>

本発明の着色金属顔料は、金属粒子と、該金属粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜とを備えた着色金属顔料であって、該単層または複層の被膜の少なくとも一層は、コバルトを元素として含む無水酸化膜からなるコバルト被膜であることを特徴とする着色金属顔料である。

このように、コバルトを元素として含む無水酸化膜からなるコバルト被膜を金属粒子の外側に形成する事により、金属粒子をグリーン、イエロー、ブラウンなどの色彩に着色することができ、本発明の着色金属顔料を得ることができる。

ここで、このコバルト被膜に含まれる化合物の具体的な例としては、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $n\text{CoO} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $n\text{CoO} \cdot m\text{SiO}_2$ （ $n$ 、 $m$ は任意の正数）などの組成を有する化合物が挙げられる。また、このコバルト被膜に

は、コバルト被膜の光の透過性を損なわない範囲で、金属コバルトが少量含まれていてもよい。

そして、このコバルト被膜の膜厚は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、特に $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、この膜厚は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。この膜厚が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合には、着色金属顔料が所望の色彩を示さない場合があり、この膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合には、着色金属顔料の光沢が低下する傾向があるからである。

また、このコバルト被膜に含有されるコバルト元素の量は、基体粒子である金属粒子100質量部に対して、0.5質量部以上であることが好ましく、特に1質量部以上であることがより好ましい。さらに、このコバルト元素の量は、50質量部以下であることが好ましく、特に30質量部以下であることがより好ましい。このコバルト元素の量が0.5質量部未満の場合には、所望の色彩の着色金属顔料が得られない傾向があり、このコバルト元素の量が50質量部を超えると、着色金属顔料の光沢が低下する傾向がある。

#### <コバルト被膜形成工程>

本発明の着色金属顔料の基体粒子として用いる金属粒子の外側にコバルト元素を含む無水酸化膜からなるコバルト被膜を形成する方法としては、特に限定されるものではないが、たとえば、金属粒子あるいは既に単層または複層の被膜により被覆された金属粒子を親水性溶媒の中に懸濁させた懸濁液に、コバルト化合物を加えて、該懸濁溶液を塩基性に保ちながら、スラリー状態またはペースト状態で攪拌または混練することにより、金属粒子の外側にコバルト元素を含む水和膜を形成し、その後加熱して該水和膜を無水酸化膜とする方法などが挙げられる。この方法においては、加熱処理することにより水和膜が無水酸化膜に変化するため、良好な発色の着色金属顔料が得られ、また本発明の着色金属顔料と塗料に含まれるバインダ樹脂との密着性が向上するという利点がある。

上記の方法で用いられるコバルト化合物としては、特に限定するものではないが、たとえば、硝酸コバルト、酢酸コバルト、リン酸コバルト、塩化コバルト、硫酸コバルト、ナフテン酸コバルト、蔞酸コバルト、クエン酸コバルト、2エチ

ルヘキサン酸コバルト、グルコン酸コバルト、クロム酸コバルト、炭酸コバルトなどが挙げられる。これらのコバルト化合物の中でも、特に好ましい化合物は硝酸コバルト、酢酸コバルト、塩化コバルトである。

さらに、上記の場合において、懸濁液に用いられる親水性溶媒としては、特に限定するものではないが、たとえば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、アセトンなどが挙げられる。なお、上記の懸濁液には水が含まれていてもよい。

また、上記の方法においては、金属粒子あるいは既に単層または複層の被膜により被覆された金属粒子を懸濁させた懸濁液にアミノ化合物を加えてpHを塩基性の範囲に保ちながら、該アミノ化合物を金属粒子あるいは既に単層または複層の被膜により被覆された金属粒子の表面に吸着させ、その後さらにコバルト化合物を溶解させた水溶液を添加して加熱攪拌することにより、金属粒子あるいは既に単層または複層の被膜により被覆された金属粒子の表面にコバルト水和膜もしくはコバルト化合物を沈積させ、最終的に高温で加熱処理することが特に好ましい。なお、最終的な加熱処理の前に、あらかじめ上記の懸濁液から、水和膜を有する金属粒子を含むペーストを固液分離することが推奨される。

また、上記の場合において、懸濁液のpHを調整するために用いられるアミノ化合物としては、特に限定するものではないが、たとえば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アンモニア、エチレンジアミン、*t*-ブチルアミン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-2-アミノエチル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、尿素、*O*-アミノ安息香酸などが挙げられる。

上記の場合において、アミノ化合物を加えることによりpHを塩基性の範囲に保つ際には、保たれるpHは7.0以上であることが好ましく、特に8.0以上であることがより好ましい。また、このpHは14.0以下であることが好まし

く、特に10.0以下であることがより好ましい。このpHが7.0未満の場合には、コバルト化合物の沈積が充分に起こらない場合があり、このpHを14.0を超える値に調整することは一般に困難だからである。

また、上記の場合において、コバルト化合物を溶解させた水溶液を添加して加熱攪拌する際には、懸濁液の温度は20℃以上であることが好ましく、特に50℃以上であることがより好ましい。そして、この温度は120℃以下であることが好ましく、特に100℃以下であることが好ましい。この温度が20℃未満の場合には、コバルト化合物が完全には沈積しない傾向があり、この温度が120℃を超えると、基体金属粒子表面以外の所にコバルト化合物が析出する傾向がある。

また、上記の場合において、コバルト化合物を溶解させた水溶液を添加して加熱攪拌する際には、加熱攪拌の時間は5分以上であることが好ましく、特に30分以上であることがより好ましい。そして、この時間は10時間以下であることが好ましく、特に3時間以下であることが好ましい。この時間が5分未満の場合には、コバルト化合物の沈積が完全には起こらないという傾向があり、この時間が10時間を超えると、コバルト化合物の沈積がそれ以上進まず、経済的に不利となる傾向がある。

また、上記の場合において、固液分離後に最終的に高温で加熱処理する際には、加熱処理の温度は250℃以上であることが好ましく、特に350℃以上であることがより好ましい。そして、この温度は700℃以下であることが好ましく、特に650℃以下であることが好ましい。この温度が250℃未満の場合には、結晶水が充分に気化しないため発色が悪くなる傾向があり、この温度が700℃を超えると、金属粒子の凝集が生じやすくなる傾向がある。

また、上記の場合において、最終的に高温で加熱処理する際には、加熱処理の時間は30分以上であることが好ましく、特に1時間以上であることがより好ましい。そして、この時間は20時間以下であることが好ましく、特に10時間以下であることが好ましい。この時間が30分未満の場合には、着色金属顔料の発色が悪くなるという傾向があり、この時間が20時間を超えると、得られる着色金属顔料の色調が暗くなるという傾向がある。

### <珪素－アルミニウム被膜>

本発明の着色金属顔料は、コバルト被膜の内側に、珪素および／またはアルミニウムを元素として含む酸化膜からなる珪素－アルミニウム被膜を備えていることが好ましい。

- 5       このようにして、珪素および／またはアルミニウムを元素として含む酸化膜からなる珪素－アルミニウム被膜をコバルト被膜の内側に設けることにより、コバルト被膜による着色効果が強調されるとともに、金属粒子によるコバルト被膜中の酸化物の還元反応を防止する効果が得られるからである。

- 10       ここで、この珪素－アルミニウム被膜に含まれる珪素および／またはアルミニウムを元素として含有する化合物の具体的な例としては、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $SiO$ 、 $nSiO_2 \cdot mAl_2O_3$ （ $n$ 、 $m$ は任意の正の実数）などの組成を有する化合物が挙げられる。

- 15       そして、この珪素－アルミニウム被膜の膜厚は、 $0.01\mu m$ 以上であることが好ましく、特に $0.05\mu m$ 以上であることがより好ましい。また、この膜厚は、 $1\mu m$ 以下であることが好ましく、特に $0.5\mu m$ 以下であることがより好ましい。この膜厚が $0.01\mu m$ 未満の場合には、得られる着色金属顔料の色調が暗くなる傾向があり、この膜厚が $1\mu m$ を超える場合には、着色金属顔料の光沢が低下する傾向があるからである。

- 20       また、この珪素－アルミニウム被膜に含有される珪素および／またはアルミニウムの元素としての量は、基体粒子である金属粒子100質量部に対して、 $0.01$ 質量部以上であることが好ましく、特に $0.2$ 質量部以上であることがより好ましい。さらに、この量は、50質量部以下であることが好ましく、特に20質量部以下であることがより好ましい。この量が $0.01$ 質量部未満の場合には、得られる着色金属顔料の色調が暗くなる傾向があり、この量が50質量部を超え  
25       ると、着色金属顔料の光沢が低下する傾向がある。

### <珪素－アルミニウム被膜形成工程>

本発明の着色金属顔料に設けられたコバルト被膜の内側に珪素および／またはアルミニウムを元素として含む酸化膜からなる珪素－アルミニウム被膜を形成する方法としては、特に限定されるものではないが、たとえば、金属粒子あるいは

既に単層または複層の被膜で被覆された金属粒子を親水性溶媒中に懸濁させたスラリー状態またはペースト状態の懸濁液に、珪素化合物および／またはアルミニウム化合物を加えて、懸濁液のpHを塩基性または酸性に保ちながら攪拌または混練することにより、金属粒子あるいは既に単層または複層の被膜で被覆された金属粒子の表面に珪素および／またはアルミニウムを元素として含む水和膜を形成し、最終的に高温で加熱処理して水和膜を酸化膜にする方法が好ましい。なお、最終的な加熱処理の前に、あらかじめ上記の懸濁液から、水和膜を有する金属粒子を含むペーストを固液分離することが推奨される。

上記の方法で用いられる珪素化合物および／またはアルミニウム化合物としては、特に限定するものではないが、たとえば、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシランなど、およびそれらの縮合物、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-アミノエチル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、珪酸ナトリウム、珪タングステン酸、珪モリブデン酸、トリエトキシアルミニウム、トリメトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウムなど、およびそれらの縮合物、硝酸アルミニウムなどが挙げられる。

さらに、上記の場合において、懸濁液に用いられる親水性溶媒としては、特に限定するものではないが、たとえば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、アセトンなどが挙げられる。なお、上記の懸濁液には水が含まれていてもよい。

上記の場合において、懸濁液のpHを酸性の範囲に保つ際には、保たれるpHは1.0以上であることが好ましく、特に2.0以上であることがより好ましい。また、このpHは5.0以下であることが好ましく、特に4.0以下であることがより好ましい。このpHが1.0未満の場合には、反応が暴走する危険性が高くなる傾向があり、このpHが5.0を超えると、珪素および／またはアルミニ

ウムを元素として含む酸化膜からなる珪素－アルミニウム被膜が十分に形成されない傾向があるからである。

上記の場合において、懸濁液のpHを塩基性の範囲に保つ際には、保たれるpHは7.0以上であることが好ましく、特に8.0以上であることがより好ましい。また、このpHは14.0以下であることが好ましく、特に10.0以下であることがより好ましい。このpHが7.0未満の場合には、珪素および／またはアルミニウムを元素として含む酸化膜からなる珪素－アルミニウム被膜が十分に形成されない傾向があり、このpHが14.0を超えると、反応が暴走する危険性が高くなる傾向があるからである。

また、上記の場合において、珪素化合物および／またはアルミニウム化合物を加えて攪拌または混練する際には、懸濁液の温度は20℃以上であることが好ましく、特に50℃以上であることがより好ましい。そして、この温度は120℃以下であることが好ましく、特に80℃以下であることが好ましい。この温度が20℃未満の場合には、所望の珪素－アルミニウム被膜の厚みが得られない傾向があり、この温度が120℃を超えると、金属粒子の外側に珪素－アルミニウム被膜が析出しない傾向がある。

また、上記の場合において、珪素化合物および／またはアルミニウム化合物を加えて攪拌または混練する際には、攪拌または混練の時間は30分以上であることが好ましく、特に1時間以上であることがより好ましい。そして、この時間は50時間以下であることが好ましく、特に20時間以下であることが好ましい。この時間が30分未満の場合には、被膜の析出が十分に起こらない傾向があり、この時間が50時間を超えると、それ以上の被膜析出が起こらず、経済的に不利となる傾向がある。

#### <モリブデン－リン被膜>

本発明の着色金属顔料は、基体粒子となる金属粒子の表面に、モリブデンおよび／またはリンを元素として含む酸化膜からなるモリブデン－リン被膜を備えていることが好ましい。

基体粒子となる金属粒子の表面にモリブデンおよび／またはリンを元素として含む酸化膜からなるモリブデン－リン被膜を形成することにより、その上に形成

される被膜の均一な析出が容易となるからである。また、モリブデン—リン被膜は耐食性を有することから、次の被膜を形成する工程において、処理溶液と金属粒子との異常反応を防止する効果も得られるからである。

ここで、このモリブデン—リン被膜に含まれるモリブデンおよび／またはリンを元素として含有する化合物の具体的な例としては、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Mo}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}$ 、 $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{MoO}_3$ 、 $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{Mo}_2\text{O}_3$ 、 $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{MoO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{P}_2\text{O}_5$ （ $n$ 、 $m$ は任意の正の実数）などの組成を有する化合物が挙げられる。

また、このモリブデン—リン被膜に含有されるモリブデンおよび／またはリンの元素としての量は、基体粒子として用いられる金属粒子の比表面積に応じて変化させる事が望ましい。すなわち、比表面積の大きい金属粒子に対してはモリブデンおよび／またはリンの元素としての量を多くすることが好ましく、比表面積の大きい金属粒子に対してはモリブデンおよび／またはリンの元素としての量を少なくする事が好ましいといえる。

ただし、一般的な場合においては、このモリブデン—リン被膜に含有されるモリブデンおよび／またはリンの元素としての量は、基体粒子である金属粒子100質量部に対して、0.01質量部以上であることが好ましく、特に0.05質量部以上であることがより好ましい。さらに、この量は、5.0質量部以下であることが好ましく、特に2.0質量部以下であることがより好ましい。この量が0.01質量部未満の場合には、所望の化学的安定性が得られにくいという傾向があり、この量が5.0質量部を超えると、着色金属顔料の色調（すなわち金属光沢感）の低下が大きくなる、着色金属顔料が凝集する、耐湿性、密着性、耐候性などの塗膜物性が低下するなどの不都合が生じる傾向がある。

#### <モリブデン—リン被膜形成工程>

本発明の着色金属顔料の基体粒子となる金属粒子の表面にモリブデンおよび／またはリンを元素として含む酸化膜からなるモリブデン—リン被膜を形成する方法としては、特に限定されるものではないが、たとえば、金属粒子を親水性溶媒中に懸濁させたスラリー状態またはペースト状態の懸濁液に、モリブデン化合物を過酸化水素水に溶解させた水溶液および／またはリン化合物を加えて攪拌また



は混練することにより、金属粒子の表面にモリブデンおよび／またはリンを元素として含む水和膜を形成し、最終的に高温で加熱処理して水和膜を酸化膜にする方法が好ましい。なお、最終的な加熱処理の前に、あらかじめ上記の懸濁液から、水和膜を有する金属粒子を含むペーストを固液分離することが推奨される。

5       ここで、上記の方法で用いられるモリブデン化合物としては、特に限定するものではないが、たとえば、組成式： $\text{Mo}_x\text{O}_y \cdot m\text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $x$ は1または2の整数、 $y$ は2～5の整数、 $m$ 、 $n$ は任意の正の実数を示す）で示される過酸化ポリモリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸などが挙げられる。なお、過酸化ポリモリブデン酸は、過酸化水素水溶液（濃度5～40%）に金属モリブデン粉末や酸化モリブデンなどを溶解することにより調製することができる。

10       そして、上記の方法で用いられるリン化合物としては、特に限定するものではないが、たとえば、正リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホスフィン酸、ピロリン酸、ポリリン酸などが挙げられる。

15       さらに、上記の場合において、懸濁液に用いられる親水性溶媒としては、特に限定するものではないが、たとえば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、 $n$ -プロピルアルコール、 $t$ -ブチルアルコール、 $n$ -ブチルアルコール、イソブチルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、アセトンなどが挙げられる。なお、上記の懸濁液には水が含まれていてもよい。

20       上記の場合において、モリブデン化合物を過酸化水素水に溶解させた水溶液および／またはリン化合物を加えて攪拌または混練する際には、懸濁液のpHは1.0以上であることが好ましく、特に2.0以上であることがより好ましい。また、このpHは10.0以下であることが好ましく、特に8.0以下であることがより好ましい。このpHが1.0未満または10.0を超える場合には、金属粒子の凝集が生じやすくなる傾向があるからである。

#### <第二被膜>

本発明の着色金属顔料は、コバルト被膜の外側に、チタニウム、ジルコニウム、

亜鉛、鉄、クロム、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む酸化膜または酸窒化膜からなる第二被膜を備えていることが好ましい。

このようにして、コバルト被膜の外側に、さらにチタニウム、ジルコニウム、亜鉛、鉄、クロム、セリウムのうち少なくとも一種の元素を含む酸化膜もしくは酸窒化膜からなる第二被膜を形成することにより、着色金属顔料の色調をさらに多彩なものとすることができる。また、これらの中でも、チタニウムを元素として含む酸化膜または酸窒化膜は良好な干渉色が得られやすいため、特に好ましい。

ここで、この第二被膜に含まれるチタニウムを元素として含有する化合物の具体的な例としては、ルチル、アナターゼ、 $TiO$ 、 $Ti_2O_3$ 、 $Ti_3O_5$ などのチタニウム酸化物およびチタニウム酸窒化物などが挙げられる。これらの中でも、ルチル、 $TiO$ 、 $Ti_2O_3$ 、 $Ti_3O_5$ などのチタニウム酸化物およびチタニウム酸窒化物などが特に好ましい。

なお、コバルト被膜の外側表面に、チタニウムを元素として含む水和膜を形成して加熱することにより、比較的低温でルチル型酸化チタニウムを形成することができるため、アルミニウムなどの低融点金属を材質とする金属粒子を基体粒子として用いた着色金属顔料においても、ルチル型酸化チタニウムを含む第二被膜を形成することができる。

そして、この第二被膜の膜厚は、 $0.01\mu m$ 以上であることが好ましく、特に $0.05\mu m$ 以上であることがより好ましい。また、この膜厚は、 $1\mu m$ 以下であることが好ましく、特に $0.8\mu m$ 以下であることがより好ましい。この膜厚が $0.01\mu m$ 未満の場合には、着色金属顔料が所望の色彩を示さない傾向があり、この膜厚が $1\mu m$ を超える場合には、着色金属顔料の光沢が損なわれてしまう傾向があるからである。

また、この第二被膜に含有されるチタニウム、ジルコニウム、亜鉛、鉄、クロム、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素の量は、基体粒子である金属粒子100質量部に対して、 $0.5$ 質量部以上であることが好ましく、特に $1.0$ 質量部以上であることがより好ましい。さらに、この量は、 $200$ 質量部以下であることが好ましく、特に $100$ 質量部以下であることがより好ましい。この量が $0.5$ 質量部未満の場合には、多色性を有する着色金属顔料が得られにくい

傾向があり、この量が200質量部を超えると、着色金属顔料の光沢が低下する傾向があるからである。

#### <第二被膜形成工程>

本発明の着色金属顔料のコバルト被膜の外側にチタニウム、ジルコニウム、亜鉛、鉄、クロム、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む酸化膜または酸窒化膜からなる第二被膜を形成する方法としては、特に限定されるものではないが、たとえば、コバルト被膜を有する金属粒子を親水性溶媒中に懸濁させたスラリー状態またはペースト状態のpHが調整された懸濁液に、チタニウム、ジルコニウム、亜鉛、鉄、クロム、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む化合物を加えて攪拌または混練しながら、該化合物を加水分解することにより、金属粒子の有するコバルト被膜の外側表面に該化合物の加水分解物を沈着させてチタニウム、ジルコニウム、亜鉛、鉄、クロム、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む水和膜を形成し、最終的に高温で加熱処理して水和膜を酸化膜または酸窒化膜にする方法が好ましい。なお、最終的な加熱処理の前に、あらかじめ上記の懸濁液から、水和膜およびコバルト被膜を有する金属粒子を含むペーストを固液分離することが推奨される。

ここで、上記の方法で用いられるチタニウムを元素として含む化合物としては、特に限定するものではないが、たとえば、チタニウムアルコキシド、チタニウムキレート化合物、チタニウムカップリング剤、硫酸チタニウム、塩化チタニウムなどが挙げられる。

また、チタニウムアルコキシド、チタニウムキレート化合物、チタニウムカップリング剤の具体的な例としては、テトラブトキシチタニウム、テトライソプロポキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタニウム、およびそれらの縮合物、テトラステアロキシチタニウム、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナト)チタニウム、ジブトキシビス(トリエタノールアミナト)チタニウム、ジヒドロキシビス(ラクタト)チタニウム、イソプロピルトリ(N-アミノエチルアミノエチル)チタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルパイロホスフェート)チタネートなどが挙げられる。

そして、これらのチタニウムを元素として含む化合物の中でも、テトラブトキ

シチタニウム、テトライソプロポキシチタニウム、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタニウム、ジブトキシビス（トリエタノールアミナト）チタニウム、ジヒドロキシビス（ラクタト）チタニウム、イソプロピルトリ（N-アミノエチルアミノエチル）チタネートが特に好ましい。

5       また、上記の方法で用いられるジルコニウム、亜鉛、鉄、クロム、セリウムを元素として含む化合物としては、特に限定するものではないが、たとえば、テトラブチルジルコネート、ジルコニウムアシレート、ジルコニウムアセチルアセトネート、ジエトキシ亜鉛、ジメトキシ亜鉛、酢酸亜鉛、硝酸第2鉄、クロム酸、酢酸セリウムなどが挙げられる。

10       さらに、上記の場合において、懸濁液に用いられる親水性溶媒としては、特に限定するものではないが、たとえば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメ  
15       チルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、アセトンなどが挙げられる。なお、上記の懸濁液には水が含まれていてもよい。

      そして、本発明の着色金属顔料のコバルト被膜の外側にチタニウム、ジルコニウム、亜鉛、鉄、クロム、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む酸化膜または酸窒化膜からなる第二被膜を形成する方法としては、具体的には、  
20       コバルト被膜を有する金属粒子を親水性溶媒中に懸濁させたスラリー状態またはペースト状態の懸濁液のpHを塩基性に保ちながら、チタニウム、ジルコニウム、亜鉛、鉄、クロム、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む化合物を加えて攪拌または混練しながら、該化合物を加水分解することにより、金属粒子の有するコバルト被膜の外側表面に該化合物の加水分解物を沈着させてチタ  
25       ニウム、ジルコニウム、亜鉛、鉄、クロム、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む水和膜を形成し、最終的に空气中または非酸化雰囲気中で高温で加熱処理して水和膜を酸化膜または酸窒化膜にする方法が特に好ましい。

      なお、上記の方法においては、最終的な加熱処理の前に、あらかじめ上記の懸濁液から、水和膜およびコバルト被膜を有する金属粒子を含むペーストを固液分

離することが推奨される。また、最終的な高温加熱処理の際は、空气中よりも非酸化雰囲気中で加熱する方法が好ましい。さらに、酸化膜ではなく、酸窒化膜を形成する場合には、アンモニアもしくは窒素を含む雰囲気中で加熱する方法が好ましい。

- 5      上記の場合において、チタニウム、ジルコニウム、亜鉛、鉄、クロム、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む化合物を加えて攪拌または混練する際には、懸濁液のpHは7.0以上であることが好ましく、特に8.0以上であることがより好ましい。また、このpHは14.0以下であることが好ましく、特に10.0以下であることがより好ましい。このpHが7.0未満の場合  
10    には、被膜が十分に形成されない傾向があり、このpHが14.0を超えると、反応が暴走する危険性が高くなる傾向があるからである。

- また、上記の場合において、チタニウム、ジルコニウム、亜鉛、鉄、クロム、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む化合物を加えて攪拌または混練する際には、懸濁液の温度は20℃以上であることが好ましく、特に3  
15    0℃以上であることがより好ましい。そして、この温度は120℃以下であることが好ましく、特に100℃以下であることが好ましい。この温度が20℃未満の場合には、被膜形成が不十分となる傾向があり、この温度が120℃を超えると、金属粒子の外側に被膜が均一に析出しない傾向がある。

- また、上記の場合において、チタニウム、ジルコニウム、亜鉛、鉄、クロム、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む化合物を加えて攪拌または混練する際には、攪拌または混練の時間は30分以上であることが好ましく、  
20    特に1時間以上であることがより好ましい。そして、この時間は50時間以下であることが好ましく、特に20時間以下であることが好ましい。この時間が30分未満の場合には、被膜の析出が十分に起こらない傾向があり、この時間が50  
25    時間を超えると、それ以上の被膜の析出が起こらず、経済的に不利となる傾向がある。

        また、上記の場合において、最終的に高温で加熱処理する際には、加熱処理の温度は250℃以上であることが好ましく、特に350℃以上であることがより好ましい。そして、この温度は800℃以下であることが好ましく、特に65

0℃以下であることが好ましい。この温度が250℃未満の場合には、着色金属顔料の発色が悪くなる傾向があり、この温度が800℃を超えると、着色金属顔料の凝集が多くなる傾向がある。

また、上記の場合において、最終的に高温で加熱処理する際には、加熱処理の時間は30分以上であることが好ましく、特に1時間以上であることがより好ましい。そして、この時間は10時間以下であることが好ましく、特に5時間以下であることが好ましい。この時間が30分未満の場合には、着色金属顔料の発色が悪くなる傾向があり、この時間が10時間を超えると、金属粒子の凝集が生じたり、着色金属顔料の色調が暗くなる傾向がある。

#### ＜耐候被膜＞

本発明の着色金属顔料が第二被膜を有する場合には、第二被膜の外側に、アルミニウム、珪素、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む酸化膜からなる耐候被膜を備えていることが好ましい。

ここで、本発明の着色金属顔料がチタニウムを元素として含む酸化膜または酸窒化膜からなる第二被膜を有する場合には、第二被膜の外側に、アルミニウム、珪素、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む酸化膜からなる耐候被膜を備えていることが特に好ましい。

このようにして、チタニウムを元素として含む酸化膜または酸窒化膜からなる第二被膜の外側に、アルミニウム、珪素、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む酸化膜からなる耐候被膜を形成することにより、酸化チタニウムをはじめとするチタニウム化合物の光触媒活性を低下させることができるため、本発明の着色金属顔料を配合した塗料による塗膜の変色を防止することが可能となり、耐候性を向上させることができるからである。

ここで、この耐候被膜に含まれるアルミニウム、珪素、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を含有する化合物の具体的な例としては、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $SiO$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$ などの組成を有する化合物が挙げられる。

そして、この耐候被膜の膜厚は、0.01μm以上であることが好ましく、特に0.02μm以上であることがより好ましい。また、この膜厚は、0.5μm以下であることが好ましく、特に0.2μm以下であることがより好ましい。こ

の膜厚が0.01  $\mu\text{m}$ 未満の場合には、チタニウム化合物の光触媒活性を十分に抑える事ができない傾向があり、この膜厚が0.5  $\mu\text{m}$ を超える場合には、着色金属顔料の光沢が損なわれてしまう傾向があるからである。

また、この耐候被膜に含有されるアルミニウム、珪素、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素の量は、基体粒子である金属粒子100質量部に対して、0.01質量部以上であることが好ましく、特に0.1質量部以上であることがより好ましい。さらに、この量は、5.0質量部以下であることが好ましく、特に2.0質量部以下であることがより好ましい。この量が0.01質量部未満の場合には、チタニウム化合物の光触媒活性を十分に抑えられない傾向があり、この量が5.0質量部を超えると、着色金属顔料の光沢が低下する傾向がある。

#### <耐候被膜形成工程>

本発明の着色金属顔料の第二被膜の外側に、アルミニウム、珪素、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む酸化膜からなる耐候被膜を形成する方法としては、特に限定されるものではないが、この方法のうち、アルミニウム、珪素からなる群より選ばれる一種以上の元素を含む酸化膜からなる耐候被膜を形成する方法としては、たとえば、上記の珪素-アルミニウム被膜形成工程と同様の方法が好ましい。

また、上記の方法のうち、セリウムを元素として含む酸化膜からなる耐候被膜を形成する方法としては、たとえば、コバルト被膜および第二被膜を有する金属粒子を親水性溶媒中に懸濁させたスラリー状態またはペースト状態の懸濁液に、セリウム化合物を加えて、懸濁液のpHを塩基性に保ちながら加熱攪拌または加熱混練することにより、金属粒子の有する第二被膜の表面にセリウムを元素として含む水和膜を形成し、最終的に高温で加熱処理して水和膜を酸化膜にする方法が好ましい。なお、最終的な加熱処理の前に、あらかじめ上記の懸濁液から、水和膜を有する金属粒子を含むペーストを固液分離することが推奨される。

ここで、上記の方法で用いられるセリウム化合物としては、特に限定するものではないが、たとえば、酢酸セリウム、硝酸セリウム、セリウムアルコキシドなどが挙げられる。

さらに、上記の場合において、懸濁液に用いられる親水性溶媒としては、特に

限定するものではないが、たとえば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、アセトンなどが挙げられる。なお、上記の懸濁液には水が含まれていてもよい。

そして、上記の場合において、セリウム化合物を加えて加熱攪拌または加熱混練する際には、懸濁液のpHは7.0以上であることが好ましく、特に8.0以上であることがより好ましい。また、このpHは14.0以下であることが好ましく、特に10.0以下であることがより好ましい。このpHが7.0未満の場合には、被膜が十分に形成されない傾向があり、このpHが14.0を超えると、反応が暴走する危険性が高くなる傾向があるからである。

#### <樹脂組成物>

本発明の樹脂組成物は、本発明の着色金属顔料と、樹脂とを含有する樹脂組成物である。なお、本明細書においては、樹脂組成物と記載した場合には、塗料およびその塗膜、インキおよびその塗膜、さらには射出成形などによる樹脂組成物成形体が包含されるものとする。

本発明の着色金属顔料は、塗料およびインキなどの樹脂組成物に、バインダ樹脂とともに好適に配合されることができる。ここで、本発明の着色金属顔料が配合される塗料およびインキなどの樹脂組成物は、有機溶剤型、水性型、あるいは粉体塗料などのいずれのタイプのものであってもよい。そして、本発明の着色金属顔料は、これらの多様なタイプの樹脂組成物の中でも、水性塗料あるいは水性インキなどの水性樹脂組成物に特に好適に配合されて使用される。

また、本発明の樹脂組成物中における本発明の着色金属顔料の配合量は、0.1質量%以上であることが好ましく、特に1.0質量%以上であることが好ましい。さらに、この配合量は、30質量%以下であることが好ましく、特に20質量%以下であることが好ましい。この配合量が0.1質量%未満の場合には、十分なメタリック感が得られない傾向があり、この配合量が30質量%を超えると、樹脂組成物の耐候性、耐食性、機械強度などの物性に悪影響を及ぼす場合がある



からである。

そして、本発明の樹脂組成物に含有される樹脂としては、特に限定されず、一般に塗料およびインキなどの樹脂組成物においてバインダとして用いられる樹脂を好適に用いることができるが、たとえば、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ニトロセルロース樹脂、フッ素樹脂などが挙げられる。

また、本発明の樹脂組成物は、水、有機溶剤などを含有していてもよい。

さらに、本発明の樹脂組成物は、本発明の着色金属顔料および樹脂以外にも、本発明の樹脂組成物の特性を損なわない範囲で、必要に応じて、顔料や添加剤などを含有してもよい。

ここで、本発明の樹脂組成物に配合することのできる顔料としては、特に限定するものではないが、たとえば、フタロシアニン、キナクリドン、イソインドリノン、ペリレン、アゾレーキ、酸化鉄、黄鉛、カーボンブラック、酸化チタニウム、パールマイカ、その他の体質顔料、着色顔料、染料などが挙げられる。

そして、本発明の樹脂組成物に配合することのできる添加剤としては、特に限定するものではないが、たとえば、界面活性剤、硬化剤、紫外線吸収剤、静電気除去剤、増粘剤などが挙げられる。

また、本発明の樹脂組成物を塗料やインキとして塗層する際の基材の材質は、特に限定されるものではないが、たとえば、紙、木材、布、プラスチック、金属などからなる基材が挙げられる。なお、本発明の樹脂組成物に配合されるバインダ樹脂の種類および組成を適当に選択することにより、いずれの基材にも好適に塗装することが可能である。

さらに、本発明の樹脂組成物を塗料やインキとして用いる際は、基材に直接塗装してもよいが、基板に電着塗装などによる下塗層や中塗層を設けてその上に塗装してもよい。

そして、本発明の樹脂組成物を塗料やインキとして用いる際は、本発明の樹脂組成物からなる塗膜を最外層としてもよいが、本発明の樹脂組成物からなる塗膜の上にトップコート層が形成されてもよい。

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定

されるものではない。

#### <実施例 1>

まず、過酸化水素 30% (w/v) を含む過酸化水素水 3 g に金属モリブデン粉末 0.3 g を少しずつ加え、反応させて得られた溶液をイソプロピルアルコール (以下 IPA と略記する) 200 g に溶解し、その溶液にさらに市販のアルミニウム粒子 (東洋アルミニウム (株) 製、5422NS、固形分 75% (w/w)、平均粒径 1.9  $\mu$ m、平均厚み 1  $\mu$ m) を 40 g (アルミニウム分として 30 g) を加えてスラリーを作成し、75°C で 1 時間攪拌混合した。

その後、上記のスラリーにモノエタノールアミンを加え、スラリーの pH 値を 10.0 に調整した。pH 調整したスラリーに酢酸コバルト (II)・4 水和物 15 g を 40 g の水に溶解して加え、さらに 75°C で 2 時間攪拌混合した。

反応終了後、スラリーをフィルターで固液分離し、得られたアルミニウム顔料 (ほとんど着色なし) を空气中 500°C で 3 時間熱処理した。加熱処理後のアルミニウム顔料は黄緑色を呈し、優れたメタリック感を有していた。

#### <実施例 2>

実施例 1 で得られたアルミニウム顔料 30 g を 200 g の IPA に分散したスラリーにテトラブトキシチタニウム 12 g、モノエタノールアミン 0.5 g、水 10 g を加えて 75°C で 2 時間攪拌混合し反応させた。

反応終了後、スラリーをフィルターで固液分離し、得られたアルミニウム顔料をアルゴン雰囲気中、600°C で 3 時間熱処理した。加熱処理後のアルミニウム顔料は見る角度によりピンク色からゴールド色に変化する外観を呈し、かつ優れたメタリック感を有していた。

#### <実施例 3>

リン酸 (有効成分 98% (w/w)) 0.3 g をイソプロピルアルコール (以下 IPA と略記する) 200 g に溶解し、さらに市販のアルミニウム粒子 (東洋アルミニウム (株) 製、5422NS) を 40 g (アルミニウム分として 30 g)、エチレンジアミンを加えてスラリーの pH 値を 10.0 に調整し、75°C で 1 時間攪拌混合した。

その後上記スラリーに硝酸コバルト (II)・6 水和物 10 g を 40 g の IP

Aに溶解して加え、さらに75℃で2時間攪拌混合した。

反応終了後、スラリーをフィルターで固液分離し、得られたアルミニウム顔料（ほとんど着色なし）を空气中300℃で3時間熱処理した。加熱処理後のアルミニウム顔料は淡い黄色を呈し、優れたメタリック感を有していた。

5      <実施例4>

実施例3で得られたアルミニウム顔料30gを200gのIPAに分散したスラリーにテトライソプロポキシチタニウム12g、ジブトキシビス（トリエタノールアミナト）チタニウム1.5g、水10gを加え、75℃で2時間攪拌混合し、反応させた。

10      反応終了後、スラリーをフィルターで固液分離し、得られたアルミニウム顔料をアルゴン雰囲気中、600℃で3時間熱処理した。加熱処理後のアルミニウム顔料は見る角度により青色から紫色に変化する外観を呈し、かつ優れたメタリック感を有していた。

        <実施例5>

15      リンモリブデン酸0.6gをジプロピレングリコールモノメチルエーテル200gに溶解し、さらに市販のアルミニウム粒子（東洋アルミニウム（株）製、5422NS）を40g（アルミニウム分として30g）を加え、90℃で1時間攪拌混合した。

20      その後上記スラリーにγ-アミノプロピルトリエトキシシランを加えスラリーのpH値を9.5に調整した。

        pH調整したスラリーに蓚酸コバルト（II）・2水和物30gを水40gに溶解して加え、さらに90℃で2時間攪拌混合した。反応終了後、スラリーをフィルターで固液分離し、得られたアルミニウム顔料（ほとんど着色なし）を空气中、300℃で3時間熱処理した。加熱処理後のアルミニウム顔料は緑色を呈し、  
25      優れたメタリック感を有していた。

        <実施例6>

        実施例5で得られたアルミニウム顔料30gを200gのエチルアルコールに分散したスラリーにテトラブトキシチタニウム18g、10%（w/v）アンモニア水溶液3gを加え、75℃で2時間攪拌混合して反応させた。

反応終了後、スラリーをフィルターで固液分離し、得られたアルミニウム顔料を窒素中、600℃で3時間熱処理した。加熱処理後のアルミニウム顔料は見る角度により緑色から褐色に変化する外観を呈し、かつ優れたメタリック感を有していた。

5      <実施例7>

ポリリン酸をイソプロピルアルコール200gに溶解し、さらに市販のアルミニウム粒子（東洋アルミニウム（株）製、5422NS）を40g（アルミニウム分として30g）を加え、50℃で1時間攪拌混合した。その後上記スラリーにモノエタノールアミンを加えスラリーのpH値を8.5に調整した。

10      pH調整したスラリーにトリイソプロポキシアルミニウム（以下TEOSと略記する）40gを加え、さらに50℃で10時間攪拌混合した。途中2時間毎にスラリーpH値をチェックし、モノエタノールアミンを加える事によりpH値が8.5になるように調整した。

15      その後、該スラリーに酢酸コバルト（II）・4水和物5gを加え、75℃で2時間攪拌混合した。反応終了後、スラリーをフィルターで固液分離し、得られたアルミニウム顔料を窒素中、300℃で3時間熱処理した。加熱処理後のアルミニウム顔料はベージュ色を呈し、優れたメタリック感を有していた。

<実施例8>

20      実施例7で得られたアルミニウム顔料30gを200gのIPAに分散したスラリーにテトラブトキシチタニウム30g、トリエタノールアミン3g、水15gを加え、75℃で2時間攪拌混合し、反応させた。

25      反応終了後、スラリーをフィルターで固液分離し、得られたアルミニウム顔料を空气中、500℃で3時間熱処理した。加熱処理後のアルミニウム顔料は見る角度によって薄緑色からピンク色に変化する外観を呈し、かつ優れたメタリック感を有していた。

<実施例9>

実施例8で得られたアルミニウム顔料30gを200gのIPAに分散したスラリーにテトラエトキシシラン5g、1.0%（w/v）アンモニア水溶液15gを加え、75℃で5時間攪拌混合し、反応させた。

反応終了後、スラリーをフィルターで固液分離し、得られたアルミニウム顔料を窒素雰囲気中、600℃で3時間熱処理した。加熱処理後のアルミニウム顔料は見る角度によって薄緑色からピンク色に変化する外観を呈し、かつ優れたメタリック感を有していた。

5      <実施例10>

実施例8で得られたアルミニウム顔料30gを200gの水に分散したスラリーに硝酸アルミニウム4.5g、10% (w/v) アンモニア水溶液15gを加え、75℃で5時間攪拌混合し、反応させた。

10      反応終了後、スラリーをフィルターで固液分離し、得られたアルミニウム顔料をアルゴン雰囲気中、600℃で3時間熱処理した。加熱処理後のアルミニウム顔料は見る角度によって薄緑色からピンク色に変化する外観を呈し、かつ優れたメタリック感を有していた。

    <実施例11>

15      実施例8で得られたアルミニウム顔料30gを200gの水に分散したスラリーに酢酸セリウム(III)・1水和物5g、10% (w/v) アンモニア水溶液15gを加え、75℃で5時間攪拌混合し、反応させた。

20      反応終了後、スラリーをフィルターで固液分離し、得られたアルミニウム顔料を空气中、550℃で3時間熱処理した。加熱処理後のアルミニウム顔料は、見る角度によって薄緑色からピンク色に変化する外観を呈し、かつ優れたメタリック感を有していた。

    <実施例12>

25      ジプロピレングリコールモノメチルエーテル200gに市販のアルミニウム粒子(東洋アルミニウム(株)製、5422NS)を40g(アルミニウム分として30g)とモノエタノールアミンを加えスラリーのpH値を10.0に調整した。

pH調整したスラリーに酢酸コバルト(II)・4水和物15gを40gの水に溶解して加え、さらに75℃で2時間攪拌混合した。途中スラリー中でアルミニウム粒子が反応し、水素ガスを多量に発生して最終的に褐色のスラリーとなった。

反応終了後、スラリーをフィルターで固液分離し、得られたアルミニウム顔料を200 gのIPAに再度分散したスラリーにテトラブトキシチタニウム30 g、トリエタノールアミン3 g、水15 gを加え、75℃で2時間攪拌混合し、反応させた。

- 5 反応終了後、スラリーをフィルターで固液分離し、得られたアルミニウム顔料を窒素中、600℃で3時間熱処理した。加熱処理後のアルミニウム顔料は、見る角度により赤色から橙色に変化する外観を呈し、かつ優れたメタリック感を有していた。

<比較例1>

- 10 市販のアルミニウム粒子（東洋アルミニウム（株）製、5422NS）をアセトンで洗浄後吸引濾過し、50℃、2時間乾燥させたアルミニウム粒子30 gをn-ブタノール300 gに分散したスラリーに、テトラブトキシチタニウム15 gを加え、さらに水7.5 gをn-ブタノール50 gに溶解した溶液を徐々に加えて、75℃で1時間反応させた。

- 15 反応終了後、スラリーをフィルターで固液分離し、得られたアルミニウム顔料を空气中、250℃で15分間、加熱処理した。加熱処理後のアルミニウム顔料は、シルバー色でほとんど着色していなかった。また、加熱処理後のアルミニウム顔料を含む粉末中には、水とアルミニウムとの反応による凝集物の粗大粒子が混ざっていた。

- 20 <比較例2>

硝酸コバルト（II）・6水和物60 g、蔞酸30 g、鉄-EDTA-キレート45 gを水1000 gに溶解し、トリエタノールアミン120 gと1N水酸化ナトリウム溶液を加え、pH値を7.3に調整した溶液を作製した。

- 25 この溶液に市販のアルミニウム粒子（東洋アルミニウム（株）製、5422NS）をアセトンで洗浄後吸引濾過し、50℃、2時間乾燥させたアルミニウム粒子を30 gとエタノール500 gを加え、85℃で10分間加熱したが、処理中に処理液とアルミニウム顔料との反応による水素ガスの発生が認められた。

このスラリーに水5000 gを加えた後、フィルターで固液分離した。得られたアルミニウム顔料には、ベージュ色の粉末が混ざっていたが、アルミニウム顔

料そのものにはほとんど色がついていなかった。また、アルミニウム顔料を含む粉末中には、水とアルミニウムが反応してできた大きな凝集物が混ざっていた。

### <比較例 3>

市販のアルミニウム粒子（東洋アルミニウム（株）製、5422NS）をアセトンで洗浄後吸引濾過し、50℃、2時間乾燥させたアルミニウム粒子30gをIPA300gに分散したスラリーに、水120g、25%（w/v）アンモニア水溶液10gを添加し、60℃に加熱した。

その後テトラエトキシシラン90gをIPA120gに溶解した溶液を3時間かけて徐々に加え、その後、55℃で14時間反応させた。処理工程中、アルミニウム粒子が処理液と反応した事により、水素ガスが多量に発生した。反応終了後、スラリーをフィルターで固液分離し、得られたアルミニウム顔料を空气中、80℃で3時間乾燥した。

加熱処理後のアルミニウム顔料を含む粉末中には、水とアルミニウムが反応してできた大きな凝集物が混ざっていたが、これを45μmの篩に通し、得られた粉末20gを再度IPA200gに分散した。このスラリーにテトラブトキシチタニウム10g、トリエタノールアミン2g、水10gを加え、75℃で2時間攪拌混合し、反応させた。

反応終了後、スラリーをフィルターで固液分離し、得られたアルミニウム顔料を窒素中、600℃で3時間熱処理した。加熱処理後のアルミニウム顔料は見る角度によりベージュ色から橙色に変化する外観を呈したが、凝集物が多く、あまりメタリック感がないアルミニウム顔料であった。

### <水性メタリックベース塗料の作製>

実施例1～12および比較例1～3で得られた、アルミニウム顔料を使用し、下記の配合で水性メタリックベース塗料を作成した。なお、アルミニウム顔料としては、最終の加熱処理後のアルミニウム顔料を用いた。また、比較例1～3で得られたアルミニウム顔料としては、孔径45μmの篩を通過させたアルミニウム顔料を使用した。

### [水性メタリックベース塗料の配合]

水溶性アクリル樹脂（\*1）

28.2g

メラミン樹脂 (* 2)	4. 4 g
トリエタノールアミン	1. 1 g
脱イオン水	44. 8 g
イソプロピルアルコール	3. 0 g

5 アルミニウム顔料 (\* 3) 固形分として 3. 0 g

なお、上記の配合において、各記号は、

\* 1 : 三井化学 (株) 製、アルマテックス WA 9 1 1

\* 2 : 三井化学 (株) 製、サイメル 3 5 0

\* 3 : 実施例 1 ~ 1 2 または比較例 1 ~ 3 で得られたアルミニウム顔料

10 を表わすものとする。

#### < 塗板の作製 >

実施例 1 ~ 1 2 または比較例 1 ~ 3 で得られたアルミニウム顔料を用いて作製した上記の水性メタリックベース塗料を、あらかじめ一次防錆塗料を電着塗装したテスト用鋼板に、乾燥膜厚 1 3  $\mu$ m となるようにエアースプレー塗装し、9  
15 0℃で 1 0 分間予備乾燥した後、さらに下記の配合の有機溶剤型トップコート用塗料を、乾燥膜厚 4 0  $\mu$ m となるようにエアースプレー塗装し、1 3 0℃で 3 0 分間乾燥することにより、メタリック塗装塗板を作成した。

#### [有機溶剤型トップコート用塗料の配合]

アクリル樹脂 (* 1)	1 4 0 g
20 メラミン樹脂 (* 2)	5 0 g
ソルベッソ 1 0 0	6 0 g

なお、上記の配合において、各記号は、

\* 1 : 三井化学 (株) 製、アルマテックス 1 1 0

\* 2 : 三井化学 (株) 製、ユーバン 2 0 S E 6 0

25 を表わすものとする。

#### < 性能評価 >

上記のようにして得られた、実施例 1 ~ 1 2 または比較例 1 ~ 3 で得られたアルミニウム顔料を塗膜中に含むメタリック塗装塗板について、各塗板の塗膜の有する、外観、色相、彩度、多色性 (観察角度により色相が変化する性質)、メタ



リック感の各項目について、下記の評価方法に従って評価した。得られた評価結果を表1に示す。

(i) 塗膜の外観の評価方法

メタリック塗装塗板の塗膜の外観を目視により観察し、下記の評価基準に従って評価した。

5 : 表面が非常に平滑

4 : 表面が平滑

3 : 表面にうねりがあるが、光沢あり

2 : 表面に細かい凹凸がある

1 : 表面がざらついている

(i i) 塗膜の色相の評価方法

メタリック塗装塗板の塗膜の色相を目視により観察角度を変化させながら観察し、観察された色彩または色彩の変化の様子を評価するものとした。

(i i i) 塗膜の彩度の評価方法

メタリック塗装塗板の塗膜の彩度を色差計（スガ試験機（株）製、SM-6-CH型）によりc値（ $= (a^2 + b^2)^{1/2}$ ）を測定し、下記の評価基準に従って評価した。

5 :  $20 \leq c$

4 :  $15 \leq c < 20$

3 :  $10 \leq c < 15$

2 :  $5 \leq c < 10$

1 :  $c < 5$

(i v) 塗膜の多色性の評価方法

メタリック塗装塗板の塗膜の外観を目視により観察し、下記の評価基準に従って評価した。

5 : 正反射方向の色と拡散反射方向の色の色相が大きく変化する

4 : 正反射方向の色と拡散反射方向の色の色相が同系統の色相で変化する

3 : 正反射方向の色と拡散反射方向の色の色相は同様で、明度に変化する

2 : 正反射方向の色と拡散反射方向の色は、わずかに色相または明度に変化する

1 : 正反射方向の色と拡散反射方向の色は、ほとんど変化なし

(v) 塗膜のメタリック感の評価方法

メタリック塗装塗板の塗膜の外観を目視により観察し、下記の評価基準に従って評価した。

5 5 : 未処理のアルミニウム粒子を用いた場合と同等の金属感がある

4 : 未処理のアルミニウム粒子を用いた場合よりはやや劣るが、金属感がある

3 : 未処理のアルミニウム粒子を用いた場合よりはかなり劣るが、一応金属感がある

2 : 未処理のアルミニウム粒子を用いた場合に比べて金属感が大きく低下している

10 1 : 金属感がほとんどない

(v i) 塗膜の耐候性の評価方法

メタリック塗装塗板を、QUV促進耐候性試験機 (Q-PANEL COMPANY製、QUV/SE型) にて1000時間紫外線照射し、テスト前後の塗板の色差の変化を色差計 (スガ試験機 (株) 製、SM-6-CH型) で測定することにより塗膜の耐候性を評価した。なお、色差の変化の小さい方が塗膜の耐候性が良好であるといえる。

表 1：各種アルミニウム顔料を含む塗膜の性能評価結果

アルミニウム顔料の種類	評価結果					
	外観	色相	彩度	多色性	メタリック感	色差の変化量
実施例1	5	黄緑	4	2	5	0.3
実施例2	4	ピンク〜ゴールド	4	5	5	0.6
実施例3	5	淡黄色	3	2	5	0.2
実施例4	4	青〜紫	5	5	4	0.5
実施例5	5	緑	5	2	5	0.3
実施例6	4	緑〜褐色	5	4	4	0.6
実施例7	4	ベージュ	3	3	5	0.2
実施例8	4	薄緑〜ピンク	4	5	5	0.7
実施例9	4	薄緑〜ピンク	4	5	4	0.3
実施例10	4	薄緑〜ピンク	4	5	4	0.2
実施例11	4	薄緑〜ピンク	4	5	4	0.1
実施例12	4	赤〜橙色	5	5	4	0.7
比較例1	1	着色せず	1	1	3	3.5
比較例2	1	着色せず	2	1	1	1.5
比較例3	1	ベージュ〜橙色	2	3	2	3.1

表 1 に示された結果より、本発明の実施例 1 ～ 12 で得られたアルミニウム顔料を用いたメタリック塗装塗板の塗膜は、比較例 1 ～ 3 で得られたアルミニウム顔料を用いたメタリック塗装塗板の塗膜と比較して、塗膜の外観、彩度、多色性、メタリック感、耐候性の項目において著しく優れていることがわかる。

また、表 1 に示された結果より、本発明の実施例 1 ～ 12 で得られたアルミニウム顔料を用いたメタリック塗装塗板の塗膜は、見る角度により変化する色相を有する色彩を含め、多様な色相の色彩に着色されていることがわかる。

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

#### 産業上の利用可能性

上記の結果より、本発明の着色金属顔料は、見る角度により変化する色相を有する色彩を含めて多様な色相の色彩を実現可能であり、仕上り外観、彩度、多色

性、メタリック感および耐候性に優れ、安全かつ簡便な製造方法により製造可能な着色金属顔料であるといえる。

また、本発明の樹脂組成物は、本発明の着色金属顔料と樹脂とを含有するため、見る角度により変化する色相を有する色彩を含めて多様な色相の色彩を実現可能

5 であり、仕上り外観、彩度、多色性、メタリック感および耐候性に優れ、安全かつ簡便な製造方法により製造可能な樹脂組成物であるといえる。

## 請求の範囲

1. 金属粒子と、該金属粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜とを備えた着色金属顔料であって、該単層または複層の被膜の少なくとも一層は、コバルトを元素として含む無水酸化膜からなるコバルト被膜であることを特徴とする着色金属顔料。  
5
2. 前記コバルト被膜の内側に、珪素および／またはアルミニウムを元素として含む酸化膜からなる珪素－アルミニウム被膜を備えていることを特徴とする請求項 1 に記載の着色金属顔料。
3. 前記金属粒子の表面に、モリブデンおよび／またはリンを元素として含む酸化膜からなるモリブデン－リン被膜を備えていることを特徴とする請求項 1 に記載の着色金属顔料。  
10
4. 前記コバルト被膜の外側に、チタニウム、ジルコニウム、亜鉛、鉄、クロム、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む酸化膜または酸窒化膜からなる第二被膜を備えていることを特徴とする請求項 1 に記載の着色金属顔料。  
15
5. 前記第二被膜は、チタニウムを元素として含む酸化膜または酸窒化膜からなることを特徴とする請求項 4 に記載の着色金属顔料。
6. 前記第二被膜の外側に、アルミニウム、珪素、セリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む酸化膜からなる耐候被膜を備えていることを特徴とする請求項 5 に記載の着色金属顔料。  
20
7. 請求項 1 に記載の着色金属顔料と、樹脂とを含有する樹脂組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04261

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09C1/62, 3/06, C23C10/26, 8/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09C1/62, 3/06, C23C10/26, 8/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-328629 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 22 December, 1997 (22.12.97), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	1-7
X Y	EP 668329 A2 (BASF AG.), 23 August, 1995 (23.08.95), Claims; column 3, lines 22 to 43; column 4, line 41 to column 5, line 6; column 6, lines 4 to 50 & DE 4405492 A1 & FI 950790 A & JP 7-258579 A & US 5624486 A	1, 2, 4-7 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 June, 2003 (03.06.03)

Date of mailing of the international search report  
17 June, 2003 (17.06.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04261

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 571836 A1 (BASF AG.), 01 December, 1993 (01.12.93), Claims; column 3, line 35 to column 4, line 29 & DE 4217511 A1 & FI 932426 A & JP 6-32994 A & US 5364467 A & US 5662738 A	1,2,4-7 3
X Y	JP 2002-38052 A (Nittetsu Mining Co., Ltd.), 06 February, 2002 (06.02.02), Calaims; Par. Nos. [0051] to [0055] (Family: none)	1,2,4-7 3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C09C1/62, 3/06, C23C10/26, 8/28

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C09C1/62, 3/06, C23C10/26, 8/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 9-328629 A (東洋アルミニウム株式会社) 1997.12.22 特許請求の範囲、【0016】 (ファミリーなし)	1-7
X Y	EP 668329 A2 (BASF Aktiengesellschaft) 1995.08.23 Claims, column3 line22-43, column4 line41-column5 line6, column6 line4-50 & DE 4405492 A1 & FI 950790 A & JP 7-258579 A & US 5624486 A	1, 2, 4-7 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.06.03

国際調査報告の発送日

17.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4V

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483



## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP 571836 A1 (BASF Aktiengesellschaft) 1993.12.01 Claims, column3 line35-column4 line29 & DE 4217511 A1 & FI 932426 A & JP 6-32994 A & US 5364467 A & US 5662738 A	1, 2, 4-7 3
X Y	JP 2002-38052 A (日鉄鉱業株式会社) 2002.02.06 特許請求の範囲、【0051】 - 【0055】 (ファミリーなし)	1, 2, 4-7 3